Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Pierre Girard

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Pierre Girard

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Juni 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*
Dekan.

Herrn *Pierre Girard* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 3. Juni 1930 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni 1930 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0079

Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

1. Einleitung und Theorie.

Frühere Versuche zur elektrolytischen Reduktion von gasförmigem Stickstoff an platinierten Platinkathoden hatten wegen zu geringer Ausbeute nicht befriedigt[2]). Beim Studium der chemischen Vorgänge, die bei gewöhnlicher Temperatur eine kontinuierliche Bindung des atmosphärischen Stickstoffs erlauben — ein Prozess, der ja bekanntlich von einer ganzen Reihe von pflanzlichen Organismen verwirklicht wird — fand *H. Erlenmeyer*[3]) eine Methode, die sich des metallischen Lithiums als Zwischenglied bedient. Also eine Lösung der Aufgabe, aus den Ausgangsmaterialien Lithiumchlorid, komprimiertem Stickstoff und einer Platinkathode bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak herzustellen.

In der vorliegenden Untersuchung verfolgten wir das Ziel, die ersten mehr orientierenden Beobachtungen durch systematische Versuchsserien zu stützen, und die Ausbeuten möglichst hoch zu treiben.

Das Prinzip der Methode besteht darin, eine alkoholische Lithiumhalogenidlösung zu elektrolysieren in einem Raum, der komprimierten Stickstoff enthält. Jede Spur von Lithium, das sich an der Kathode abscheidet, reagiert dann unverzüglich mit dem vorhandenen Stickstoff, und das entstandene Lithiumnitrid seinerseits wird durch den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol zersetzt, im Sinne der Gleichung:

$$Li_3N + 3\,R \cdot OH = 3\,LiOR + NH_3$$

so dass aus der Lösung Ammoniak ausgetrieben werden kann, während ihr Gehalt an Lithium-ion gleich bleibt, und der Versuch längere Zeit weiter zu betreiben ist. Die Ausbeute an Ammoniak entspricht aber nicht der durchgesandten Strommenge, denn die elektrolytische Abscheidung von Lithiummetall ist begrenzt durch die Gegenreaktion, die Wiederauflösung des Lithiums im Alkohol, die Stromausbeute an Ammoniak beträgt darum nur rund ein Zehntel der theoretischen.

Wir besprechen nun die verwendeten Ausgangsmaterialien und Apparate, sowie die wichtigsten Vorversuche, und geben schliesslich die Hauptresultate in Tabellen wieder.

---

[1]) Auszug aus der Diss. *Pierre Girard*, Basel 1930.

[2]) *Fr. Fichter* und *Richard Suter*, Helv. **5**, 246 (1922).

[3]) Habilitationsschrift Basel 1928, nicht veröffentlicht.

2. Die Reagentien.

Lithium-chlorid, -bromid und -acetat wurden teils aus käuflichem Lithiumcarbonat *(E. Merck)* dargestellt, teils von *Schering-Kahlbaum* bezogen. Sie wurden aufs sorgfältigste entwässert. Als Lösungsmittel wurden verwendet Äthylalkohol und Butylalkohol, die ebenfalls aufs sorgfältigste vom Wasser befreit waren. Amylalkohol eignet sich wenig, weil die Lösung von Lithiumchlorid im Amylalkohol schlecht leitet. Aceton verdampft im Verlauf der Elektrolysen zu reichlich.

Die Wasserfreiheit der alkoholischen Lösungen wurde jedesmal dadurch geprüft, dass eine Probe im Glasgefäss mit einer kleinen Kupferkathode elektrolysiert wurde. Es muss dann sofort eine leicht sichtbare graue Lithiumabscheidung erfolgen, die beim Einbringen der Kupferkathode in Wasser sich unter Bläschenbildung und unter Auftreten alkalischer Reaktion löst.

Um eine genügende Abscheidung von Lithium zu gewährleisten, ist natürlich darauf zu achten, dass die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Über die Löslichkeit der Lithiumhalogenide in organischen Lösungsmitteln enthält die Literatur widerspruchsvolle Angaben. Wir haben darum einige Bestimmungen mit unseren Lösungen durchgeführt.

Lithiumchlorid in Äthylalkohol (ca. 15°)

0,7820 g Lösung gaben 0,3385 g AgCl entsprechend 0,1001 g LiCl oder 0,0164 g Li.
Gehalt in Gewichtsproz.: 12,8% LiCl[1]) oder 2,09% Li.

1,30 cm³ Lösung gaben 0,4617 g AgCl entsprechend 0,1367 g LiCl oder 0,0224 g Li.
Gehalt in 1 cm³: 0,1051 g LiCl oder 0,0171 g Li.

Lithiumchlorid in Butylalkohol (ca. 15°)

1 cm³ Lösung gaben 0,3372 g AgCl entsprechend 0,0997 g LiCl[2]) oder 0,0163 g Li.

Wenn man die Löslichkeit in g Li auf dasselbe Volumen bezieht, so ist sie für Äthylalkohol etwas günstiger, anderseits eignet sich der Butylalkohol wegen seines höheren Siedepunkts besser.

Lithiumbromid in Äthylalkohol (ca. 15°)

2,5813 g Lösung gaben 1,1156 g AgBr entsprechend 0,5157 g LiBr oder 0,0412 g Li
Gehalt in Gewichtsproz.: 19,98% LiBr oder 1,597% Li.

1,30 cm³ Lösung gaben 0,5402 g AgBr entsprechend 0,2498 g LiBr oder 0,0199 g Li
Gehalt in 1 cm³: 0,1922 g LiBr oder 0,0153 g Li.

Der Gehalt der Lithiumbromidlösung in Äthylalkohol steht also, wenn man ihn in g Li auf 1 cm³ ausdrückt, unter dem der beiden Lithiumchloridlösungen. Lithiumbromid hat sich auch aus anderen Gründen als ungeeignet erwiesen (s. u.).

[1]) *W. E. St. Turner* und *C. C. Bisset*, Soc. **103**, 1904 (1913), finden bei 15° 18,79 g LiCl in 100 g Äthylalkohol, oder also 15,8 g LiCl in 100 g Lösung. Gerade zwischen 10 und 18° ändert sich die Löslichkeit sehr stark mit steigender Temperatur. Uns kam es nicht darauf an, absolute Löslichkeitsbestimmungen durchzuführen, sondern wir wollten nur die Konzentration der von uns verwendeten Lösungen feststellen.

[2]) *H. E. Patten* und *W. R. Mott* fanden bei 25° 9,56%, J. phys. Ch. **8**, 153 (1904).

Der Stickstoff stammt von der Firma *Sauerstoff- und Wasserstoffwerke Luzern A.-G.*, und zwar aus dem Werk Grüze; er war praktisch rein. Bei einzelnen Versuchen wurde zwischen Stickstoffbombe und Kompressor ein auf 85 cm Länge mit Kupferdrahtnetzrollen gefülltes, druckfestes Stahlrohr von 9 mm Lichtweite eingeschaltet, das im Verbrennungsofen erhitzt wurde. Diese letzte Reinigung brachte indes keine namhafte Verbesserung der Stickstoffbindung, wohl aber war sie wegen des Arbeitens unter Druck umständlich und zeitraubend.

Der verwendete Kompressor, der einer Drucksteigerung bis zu 2000 Atm. gewachsen ist, wurde von *Alfred J. Amsler* in Schaffhausen gebaut und auf Grund einer Subvention von der Kommission zum *Aluminiumfonds Neuhausen* erworben. Er hat schon zu einer Reihe von Elektrolysen unter erhöhtem Druck gedient[1]). Eine ausführliche Konstruktionszeichnung und Beschreibung findet man in der handschriftlichen Dissertation von *Pierre Girard*, Basel 1930.

3. Versuche über die Abscheidung von Lithiummetall aus alkoholischen Lösungen.

Schon *H. E. Patten* und *W. R. Mott*[2]) haben festgestellt, dass die Abscheidung von metallischem Lithium aus alkoholischen Lösungen seiner Salze nur gelingt, wenn die Geschwindigkeit der Abscheidung die der Auflösung des Lithiums im betr. Alkohol übertrifft. Um uns durch Experimente ein Bild über die Ausbeuten an Lithiummetall zu verschaffen, die aus derartigen Lösungen zu erwarten sind, wurden folgende Versuche angesetzt. Der zu den Hauptversuchen verwendete, geräumige Platintiegel (61 mm Höhe, 47 mm oberer, 29 mm unterer Durchmesser, 55 cm^3 Rauminhalt) wurde, von einer wasserdurchflossenen Bleikühlschlange umgeben, mit einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Äthylalkohol gefüllt und mit einem zentralen Graphitstäbchen als Anode versehen; das Ganze kam in einen mit Calciumchlorid beschickten Exsikkator, der von Stickstoff unter Atmosphärendruck durchströmt war. Unter diesem Druck findet keine messbare Stickstoffbindung statt, s. u. Dieser Elektrolysierapparat war mit einem Kupfercoulombmeter in Serie geschaltet. Nach geeigneter Elektrolysierdauer — am Anfang beträgt die Stromstärke fast 0,5 Amp., um nach 5 Stunden bis auf 0,025 Amp. herunterzusinken — wird der Tiegelinhalt rasch ausgegossen und die Tiegelwand solange mit destilliertem Wasser abgespült, als noch eine Rotfärbung mit Phenolphtalein entstand; die Wasserstoffentwicklung ist meist gut sichtbar, nur gelegentlich ist die Wand des Platintiegels mit Graphitpartikelchen bedeckt, die den Wasserstoff festhalten. Die zusammengegossenen Spülwässer wurden mit 0,1-n. Salzsäure titriert und so die Ausbeute

[1]) *H. Erlenmeyer*, Helv. **11**, 348 (1928); wir haben schon bei jener Gelegenheit unsern Dank dem *Aluminiumfonds Neuhausen* gegenüber zum Ausdruck gebracht, und möchten ihn heute wiederholen. [2]) loc. cit.

bestimmt. Der Elektrolyt selbst reagiert wie zu erwarten alkalisch, das Anodenstäbchen beim Andrücken eines Reagenzpapierstreifens sauer. Derselbe Elektrolyt wurde nun für einen zweiten Versuch verwendet, wobei wieder die Stromstärke für kurze Zeit 0,5 Amp. beträgt, um bald abzunehmen.

Tabelle I.

Vers.-Nr.	Coulombmeter g Cu	Lithiumabscheidung g			Elektrolyt
		ber.	gef.	Ausbeute	
1	0,2457	0,0536	0,0018	3,4%	alkal.
2	1,7948	0,3918	0,0431	11,0%	alkal.
3	3,0695	0,6702	0,0209	3,1%	neutral
4	1,9893	0,4344	0,0105	2,4%	leicht sauer
5	1,5154	0,3309	0,0060	1,8%	sauer

Eine analoge Versuchsserie mit einer äthylalkoholischen Lithiumbromidlösung gab in fünf Abschnitten folgende Reihe von Ausbeuten

27,2%[1]); 18,1%, 10,08%, 0,63%, 0,0%.

Die Lithiumabscheidung ist bei weitem nicht quantitativ; sie hält sich anfänglich noch in erträglichen Grenzen, aber bei Fortsetzung der Versuche wird sie immer mangelhafter. Man greift wohl nicht fehl in der Annahme, dass die allmählich auftretende saure Reaktion des alkoholischen Elektrolyten die Wiederauflösung des kathodisch abgeschiedenen Lithiums mehr und mehr erleichtert.

Dass die Zusammensetzung des Elektrolyten eine massgebende Rolle spielt für die kathodische Abscheidung des Lithiums zeigte sich auch durch die Beobachtung, dass eine äthylalkoholische Lithiumacetatlösung bei der Elektrolyse überhaupt kein Metall liefert. Das Lithiumacetat war bei 110° im Ölbad getrocknet worden.

20 cm³ Lösung gaben 0,8381 g Li_2SO_4 entsprechend 1,0058 g $LiC_2H_3O_2$ oder 0,1058 g Li.

Gehalt in 1 cm³: 0,0503 g $LiC_2H_3O_2$ oder 0,0053 g Li.

Die Lösung weist demnach allerdings in Bezug auf Lithium-ion höchstens ein Drittel des Gehaltes der äthylalkoholischen Lithiumchloridlösung auf. Das ist sicher eine Erschwerung, aber es ist wohl nicht der einzige Grund, dass aus der alkoholischen Lithiumacetatlösung bei der Elektrolyse nicht eine Spur von Lithium sich abscheidet. Damit im Zusammenhang steht die Tatsache, dass in der Literatur keinerlei Angaben zu finden sind über elektrolytische Fällung von Lithium aus alkoholischen Lösungen von Salzen irgendwelcher Sauerstoffsäuren.

[1]) Unsicher, weil mit zu kleiner Strommenge ermittelt.

Ein Übelstand bei obigen Elektrolysen ist das rasche Absinken der anfänglichen Stromstärke; es wurde auch bei den Stickstoffbindungsversuchen stets beobachtet, und ist wohl zurückzuführen auf die Bildung eines Überzuges an einer der Elektroden. Es kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Abscheidung von gelöstem Salz an der Anode infolge Konzentrationssteigerung (die Wanderungsgeschwindigkeit des Lithium-ions ist nur halb so gross als die von Chlor-ion oder Brom-ion), oder Bildung einer Haut von Lithiumalkoholat an der Kathode. Für beides sprechen gelegentliche Beobachtungen, aber ein strenger Beweis für das eine oder andere fehlt.

Die beste Abhilfe gegen Bildung von Überzügen infolge von Konzentrationserscheinungen läge in der Verwendung eines Rührers. Bei früheren Druckversuchen hatte *H. Erlenmeyer*[1]) einen kleinen Elektromotor in den Rezipienten des Kompressors eingebaut und mit Hilfe des Motors einen Glasstab im Elektrolyten rotieren lassen. Diese Einrichtung hat sich bei unseren Versuchen nicht bewährt; das entwickelte Chlorgas bzw. der Bromdampf korrodierte die beweglichen Teile des Rührmotors im engen Raume des Rezipienten (600 cm³ Inhalt, 650 mm Dm.) so rasch, dass der Motor versagte.

4. Die Reaktionen zwischen Lithiummetall oder Lithiumnitrid und Alkohol.

Die Grundlage unserer Stickstoffbindung beruht auf der Möglichkeit eines Umsatzes zwischen Lithiumnitrid und Äthylalkohol unter Bildung von Ammoniak und Lithiumäthylat. Diese schon oben generell formulierte Reaktion

$$Li_3N + 3\,C_2H_5 \cdot OH = 3\,Li \cdot OC_2H_5 + NH_3 \qquad (1)$$

hing einigermassen in der Luft, denn erstens hatte *W. Lenz*[2]) eine ganz andere Vorstellung über die Umsetzung des Nitrids mit Alkoholen entwickelt, die nach seiner Meinung zu organischen Aminen führen sollte, etwa nach

$$Li_3N + 3\,C_2H_5 \cdot OH = 3\,LiOH + (C_2H_5)_3N \qquad (2)$$

und zweitens ist ein Lithiumäthylat bis jetzt nur aus Lithium-Ammonium und Alkohol in flüssigem Ammoniak erhalten worden[3]). Wir haben uns darum durch direkte Versuche von der Richtigkeit der Gleichung (1) überzeugt.

a) Lithiumäthylat: Lithium-metall[4]) löst sich in absolutem Äthylalkohol in kurzer Zeit unter lebhafter Wasserstoffentwicklung; lässt man die Reaktion ohne Kühlung verlaufen, so entsteht eine braune Lösung; kühlt man anderseits zu stark, so löst sich das Metall nur un-

[1]) Helv. **11**, 348 (1928).

[2]) B. Deut. Pharm. Ges. **20**, 227 (1910).

[3]) *Chablay*, Ann. chim. [9] **8**, 145 (1917); *Robertson* und *Acree*, J. phys. Chem. **19**, 441 (1915), haben mit alkoholischen Lösungen von Lithiumäthylat Leitfähigkeiten gemessen, *M. Hlasko*, Roczniki Chem. **10**, 1 (1930), mit Lösungen von Lithiumhydroxyd in Alkohol.

[4]) Teilweise von *E. Merk* bezogen, grösstenteils aber durch die Liebenswürdigkeit der Direktion der *Gold- und Silberscheide-Anstalt*, Werk Rheinfelden (Baden) geschenkweise erhalten.

vollkommen. Bei genügender Konzentration der Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag am Boden aus; gelegentlich bildet sich ein Gewirr feiner, langer Krystallnadeln, ein krystallalkoholhaltiges Äthylat ($LiOC_2H_5 + 2\,C_2H_5 \cdot OH$?). Da das Äthylat gegen Feuchtigkeit und gegen Sauerstoff äusserst empfindlich ist, arbeiteten wir schliesslich im Wasserstoffstrom und verjagten nach vollzogener Auflösung den Alkohol im Ölbad bei 160°, wobei die Wasserstoffatmosphäre evakuiert wurde.

0,6218 g Subst. gaben 0,6923 g Li_2SO_4
$LiOC_2H_5$ Ber. Li 13,35 Gef. Li 14,05%[1])

b) Lithiumnitrid und Alkohol. Lithiumnitrid wurde dargestellt durch längeres Verweilen von Lithiummetall im gereinigten getrockneten Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur, nach *Deslandres*[2]).

0,0325 g Subst. gaben 0,0156 g NH_3
Li_3N Ber. N 40,22; Gef. N 39,57%

0,1905 g dieses der Analyse nach 98,3-proz. Nitrids wurden in absoluten Äthylalkohol gebracht. Mit kompakten Nitridstückchen geht die Reaktion langsam, weil eine weisse Schicht sich auf der Oberfläche ausbildet; beim Erwärmen am Rückflusskühler löst sich alles rasch auf. Gepulvertes Nitrid reagiert augenblicklich, doch zogen wir es vor, das Pulvern angesichts der grossen Empfindlichkeit des Nitrids gegenüber der Luftfeuchtigkeit zu unterlassen.

Die erhaltene alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol verjagt, die Basen aus dem Sulfat mit Natronlauge abdestilliert, in Salzsäure aufgefangen und die beim Eindampfen hinterbleibenden Chloride mit der nötigen Menge Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die trockenen Sulfate wurden nun wiederholt mit Alkohol ausgezogen und die erhaltenen Extrakte vereinigt eingedampft.

Das in Alkohol lösliche Sulfat wog nur 0,0024 g; es hätte nach der Vermutung von *Lenz* unter anderem Äthylaminsulfat enthalten können, gab aber keine Isonitrilreaktion.

Das in Alkohol unlösliche Sulfat wog 0,3464 g; aus den 0,1905 g 98,3-proz. Lithiumnitrid hätten nach Gleichung (1) entstehen können 0,3532 g Ammoniumsulfat, die Ausbeute blieb also nur um 0,0088 g hinter der Theorie zurück. Das Präparat ist der Analyse nach reines Ammoniumsulfat:

0,3464 g Subst. gaben 0,6137 g $BaSO_4$
$(NH_4)_2SO_4$ Ber. SO_4'' 72,69 Gef. SO_4'' 72,90%

Wir dürfen somit Gleichung (1) als den richtigen Ausdruck der Reaktion zwischen Lithiumnitrid und Alkohol annehmen.

5. Stickstoffbindung in äthylalkoholischer Lösung von Lithiumchlorid.

45 cm³ einer durch Schütteln auf der Maschine gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in wasserfreiem Äthylalkohol kamen in den als

[1]) Bereits durch Luftfeuchtigkeit angegriffen.
[2]) C. r. **121**, 886 (1895).

Kathode dienenden Platintiegel von 55 cm^3 Inhalt, der mit dem Metall des Kompressor-Rezipienten leitend verbunden war. Als Anode diente ein Graphitstäbchen von 4 mm Durchmesser, das am Deckel des Kompressors befestigt war, mit einer gut isolierten Zuleitung. Platin als Anode wird infolge des Zusammenwirkens von Halogen und organischem Lösungsmittel stark angegriffen.

Um die Luft aus der Apparatur gründlich zu verdrängen, wurde an den Rezipienten des Kompressors ausser der Stickstoffbombe noch eine Vakuumpumpe von *Leybold Söhne* angeschlossen, und der Rezipient 4—5 mal abwechselnd mit Stickstoff aus der Bombe gefüllt und dann wieder evakuiert. Denn es ist durch *v. Antropoff* und *E. Germann*[1]) festgestellt worden, dass schon 0,1% Sauerstoff genügt, um die Bindung von Stickstoff an Calcium völlig zu verhindern. In der Tat beobachteten auch wir eine wesentliche Verbesserung, wenn in der geschilderten Weise der Reaktionsraum gründlich von Luft befreit wurde, gegenüber Versuchen, bei welchen diese Vorsicht unterblieb.

Nach beendeter Elektrolyse wurde der Druck langsam entspannt, weil sonst die Lösung überschäumt. Die Lösung war gelb bis hellbraun; auf der Kathode fand sich manchmal ein grauer Anflug von Graphitstaub. Die Elektroden wurden mit Wasser abgespritzt, der äthylalkoholische Elektrolyt samt dem Spülwasser mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad der Alkohol vertrieben. Aus dem Rückstand wurde durch Natronlauge das Ammoniak freigemacht und in vorgelegter 0,1-n. Salzsäure aufgefangen, und durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge bestimmt (Indikator Methylorange).

Tabelle II.

Vers.-Nr.	Coulombmeter g Cu	N_2-Druck Atm.	Dauer Stdn.	mg NH_3 ber.	mg NH_3 gef. (korr.[2]))	mg NH_3 per Amp.-Stde.	Stromausbeute in %
18	0,7628	1	35	136,2	0,14	0,2	0,1
19	1,9062	1	64	344,6	6,24	0,15	0,07
17	1,2036	50	8	214,9	2,73	2,7	1,3
14	2,8923	50	12	516,6	6,49	2,7	1,3
16	3,4565	50	20	617,3	7,83	2,7	1,3
9	2,5672	500	21	458,5	30,23	13,9	6,6
11	3,5525	500	30	364,5	47,33	15,8	7,5
26	1,1930	1000	8	213,0	20,16	20,0	9,5
23	2,3314	1000	17	416,4	43,83	22,3	10,5
22	3,5681	1000	24	637,2	50,89	16,9	8,0

[1]) Z. physikal. Ch. **137**, 209 (1928).

[2]) Abzügl. der in Blindversuchen mit Stickstoff unter demselben Druck und mit der Lösung, aber ohne Elektrolyse erhaltenen Werte; diese Korrektur betrug zwischen 0,46 und 0,96 mg.

Die Ammoniakausbeute, die bei Atmosphärendruck unterhalb der Beobachtungsfehler liegt oder also gleich Null ist, steigt mit dem Druck[1]) und der dadurch bedingten grösseren Löslichkeit des Stickstoffs bedeutend an und erreicht bei 1000 Atm. rund 10% Stromausbeute, sie ist also eher besser als nach der Ausbeute an Lithiummetall bei längeren Elektrolysen zu erwarten war, vielleicht, weil das entstandene Ammoniak die saure Reaktion im Elektrolyten erst später aufkommen lässt. Ein Nachteil der Versuche unter geringem Druck ist die starke Verdunstung des Lösungsmittels infolge der Stromwärme; unter hohem Druck war auch die Leitfähigkeit besser.

Besondere Versuche zeigten, dass das Ammoniak, in Übereinstimmung mit Gleichung (1), im wesentlichen im Elektrolyten gelöst ist und nicht als Nitrid an der Tiegelkathode sitzt. Beispielsweise fanden sich im Versuch 25 unter 500 Atm. Stickstoffdruck von der Gesamtausbeute von 12,65 mg Ammoniak (auf 1,3039 g Kupfer im Coulombmeter, entsprechend 11,5 mg per Amp.-Stde.) 11,45 mg im abgegossenen Elektrolyten, und nur 1,2 mg im Wasser, mit dem die Tiegelwand abgespült wurde.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Versuche mit einer äthylalkoholischen Lösung von Lithiumbromid ganz ungenügende Ammoniakausbeuten ergaben. Die Lösung war nach der Elektrolyse stark braun gefärbt vom freigewordenen Brom, das vielleicht das Ammoniak wieder zerstört hatte. Die Erfahrungen über die tiefer greifende Wirkung von Bromlauge auf Ammoniak im Vergleich zu Hypochlorit sind hier heranzuziehen[2]).

6. Stickstoffbindung in butylalkoholischer Lösung von Lithiumchlorid.

Wasserfreier Butylalkohol vom Sdp. 116° wurde auf der Schüttelmaschine mit Lithiumchlorid gesättigt. Statt des Graphitstäbchens diente eine Graphitkeule von 12 mm Durchmesser als Anode, um die Stromdichte herabzusetzen und damit die Abscheidung von isolierend wirkenden Salzkrusten zu vermeiden.

Tabelle III.

Vers.-Nr.	Coulombmeter g Cu	N_2-Druck Atm.	Dauer Stdn.	mg NH_3 ber.	mg NH_3 gef. (korr.)	mg NH_3 per Amp.-Stde.	Stromausbeute in %
42 [3])	1,5607	500	26	278,7	20,64	15,7	7,4
43	1,2309	500	9	219,8	16,64	16,0	7,6
44	1,3641	1000	13	243,6	23,73	20,6	9,7
39	2,0794	1000	60	371,4	41,14	23,5	11,9
41	3,7319	1000	17	666,5	68,77	21,8	10,3

[1]) Auch bei Organismen wächst die Stickstoffbindung mit dem Druck, wie *D. Burk*, J. phys. Ch. **34**, 117 (1930) an Azotobakter nachwies.

[2]) *Knop*'sches Azotometer; *Fenton*, vgl. *Abegg*'s Hdb. III, 3, 338.

[3]) Zu den Versuchen 42, 43 und 44 diente Stickstoff, der durch glühendes Kupfer von den letzten Resten Sauerstoff befreit war.

Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den bei der äthylalkoholischen Lösung erhaltenen Zahlen.

In beiden Fällen gelingt es somit, komprimierten Stickstoff bei Zimmertemperatur durch Elektrolyse in Ammoniak zu verwandeln, aber die Ausbeute kann auf Grund des oben beschriebenen Verhaltens der alkoholischen Lithiumchloridlösung bei der Elektrolyse nicht den theoretischen Wert erreichen. Im günstigsten Falle erzielten wir beinahe 12% Stromausbeute.

Curriculum vitae.

Ich, Pierre Girard, aus Basel, wurde am 12. April 1903 daselbst geboren als Sohn des William Girard und seiner Gattin Marguerite, geb. Girard. Ich besuchte in Basel die Primarschule und trat nach absolviertem unterem Gymnasium in die obere Realschule über, woselbst ich im Herbst 1922 das Maturitätsexamen bestand. Auf das Wintersemester 1922/23 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und trat in die unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter stehende Anstalt für anorganische Chemie ein. Im Sommersemester 1925 setzte ich nach bestandenem I. Verbandsexamen mein Studium unter Herrn Prof. Rupe in der Anstalt für organische Chemie fort, woselbst ich im Frühjahr 1927 das 2. Verbandsexamen absolvierte. Im Juni 1927 begann ich unter Leitung von Prof. Fichter in der Anstalt für anorganische Chemie die Ausführung vorliegender Arbeit, die im Frühjahr 1930 zum Abschluss gebracht werden konnte.

Im Laufe des Jahres 1929 bestand ich die Teilexamina in physikalischer Chemie und Nationalökonomie, im März 1930 dasjenige in Physik.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Praktika und Seminare folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bauer, Bernoulli, Bürki, Casparis, Emde, Erlenmeyer, Faust, Fichter, Hagenbach, Landmann, Michels, Reinhard, Ruggli, Rupe, Salin, Schmid, Veillon, Zehnder und *Zickendraht.*

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt, insbesondere meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen bei der Ausführung dieser Arbeit.